

541, 733

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

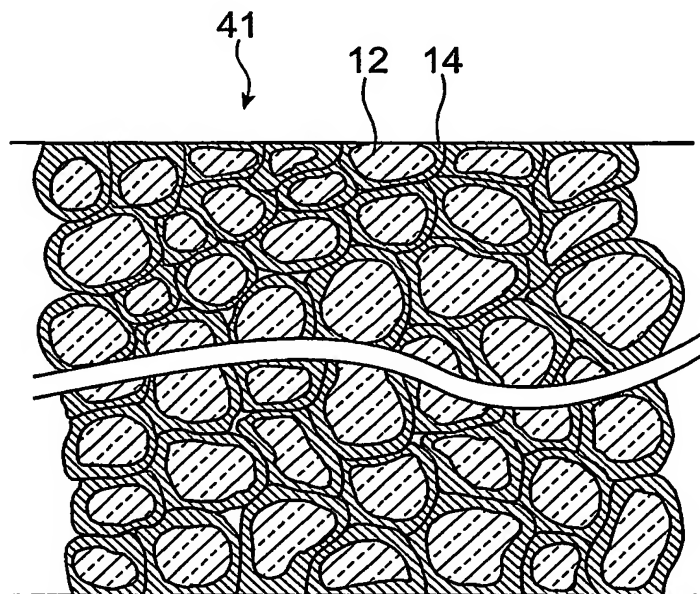
(10) 国際公開番号  
WO 2004/066321 A1

- |                                                                                                               |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類 <sup>7</sup> :                                                                                    | H01C 7/02                                     | (72) 発明者; および                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (21) 国際出願番号:                                                                                                  | PCT/JP2004/000328                             | (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森 由紀江 (MORI, Yukie) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 信夫 (KOBAYASHI, Nobuo) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 南波 憲良 (NAMBA, Kenryo) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). |
| (22) 国際出願日:                                                                                                   | 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004)                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| (25) 国際出願の言語:                                                                                                 | 日本語                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| (26) 国際公開の言語:                                                                                                 | 日本語                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| (30) 優先権データ:                                                                                                  |                                               | (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 10 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                               | 特願2003-010241 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003) JP |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): T D K 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP). |                                               | (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,                                                                                                                                                                                                                   |

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MEMBER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ELECTRIC ELEMENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 導電性部材及びその製造方法、並びに電気素子及びその製造方法



(57) Abstract: An electric element (1) which is an organic positive temperature coefficient thermistor and which comprises a conductive member (41) disposed between two platy electrodes (2a, 2b) constituting an electrode pair (2) and in close contact with the both platy electrodes (2a, 2b). The conductive member (41) is formed of many integrated resin particles on the surfaces of which are formed conductive layers each consisting of a residual material (fullerene residue) left after removing, from soot containing fullerenes produced by, for example, an arc discharge method, at least part of the fullerenes. Such conductor layers thus joined form conductive paths to ensure the continuity of the electric element (1) in a steady state. In addition, even if resin particles expand slightly due to a temperature rise when a current rushes in, the relative conductive paths are easily cut off.

(57) 要約: 電気素子 1 は、有機質正特性サーミスタであり、電極対 2 を構成する二つの板状電極 2 a, 2 b の間に、導電性部材 4 1 が両板状電極 2 a, 2 b と密着した状態で配置されたものである。導電性部材 4 1 は、例えばアーケ放電法により生成されたフラーレン類を含むスートから該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料 (フラーレン残渣) から成る導電体層が表面に形成された樹脂粒子が多数集積したものである。このような導電体層の接合により導電経路が構成され、定常状態において電気素子 1 の導通が確保される。また、突発電流が流入したときの温度上昇で樹脂粒子が僅かに膨張しても、その導電経路が切断され易い。

WO 2004/066321 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

導電性部材及びその製造方法、並びに電気素子及びその製造方法

### 技術分野

【０００１】 本発明は、導電性部材及びその製造方法、並びにその導電性部材  
5 を有する電気素子及びその製造方法に関する。

### 背景技術

【０００２】 温度上昇と共に抵抗値が増大する特性（ＰＴＣ特性）を有する素  
子又はデバイスとして、有機質正特性サーミスタが知られている。この有機質正  
特性サーミスタは、過電流保護回路用の素子、自己制御型の発熱体素子、温度検  
10 出用のセンサ素子等に幅広く利用されている。

【０００３】 一般に、有機質正特性サーミスタは、樹脂中に導電体を分散させ  
て成形した導電性ポリマーが、例えば平板状の電極対で挟持された構造を有して  
いる。このような導電性ポリマーとしては、米国特許第４２３７４４１号明細書  
に記載されているような、マトリックス樹脂としての結晶性ポリマー中に導電体  
15 であるカーボンブラックの微粒子が特定量配合されたものを例示できる。

【０００４】 このような導電性ポリマーを用いた有機質正特性サーミスタが接  
続された負荷装置や回路においては、適正な温度条件で且つ定常状態で運転され  
ている場合、サーミスタには定常電流が流れる。これは、樹脂に含まれる導電体  
としての多数の微粒子が接合することにより導通が確保されることによる。

【０００５】 これに対し、過負荷等の非定常状態での運転や機器の短絡状態と  
いった異常が生じると、サーミスタには過電流が流れることとなる。こうなると、  
導電性ポリマーは過電流によって加熱され、ポリマーが熱可塑性樹脂であれば樹  
脂の軟化、熔融、又は融解が生じて樹脂の体積が膨張し、それに伴って各導電体  
粒子の接合が解除され、導電経路が徐々に切断されると考えられる。こうして、  
25 上述したＰＴＣ特性が発現される。

【０００６】 また、ポリマーとして熱硬化性樹脂を用いた場合には、過電流に

よる加熱によって樹脂変形温度やガラス転移温度に達すると、多数の導電体粒子で形成された導電経路が同様に切断される。

#### 発明の開示

【0007】 ところで、有機質正特性サーミスタには、非動作時の室温抵抗値が充分低いこと、室温抵抗値と動作時の抵抗値の変化が充分大きいこと、及び、繰り返しの動作による抵抗値の変化が小さく安定性が高いことが要求される。カーボンブラックの微粒子を配合した導電性ポリマーを用いた従来のサーミスタは、このような各種要求特性を実用レベルである程度満足すると言える。

【0008】 しかし、前述した各種用途のなかでも、特に過電流保護素子として用いられるサーミスタには、上記各特性に加えて、目的とする使用環境温度の変化に対する素子の動作電流が一定であることが更に要求される。このためには、温度上昇に伴う抵抗値の増大が極めて急峻であること、換言すれば、極狭い動作温度範囲（域）において至極大きな抵抗値の変化を生じることが望ましい。上記従来のカーボンブラックの微粒子を用いたサーミスタは、このような要求に対して未だ満足 of いく性能を十分に奏するものであるとは言い難い。

【0009】 また、このような狭小な温度範囲で抵抗値の急峻な変化を生じさせようとした場合、繰り返しの使用による製品劣化が早まる懸念があると共に、製品間で動作電流値（範囲）のばらつきが生じ易くなるおそれがある。こうなると、製品の信頼性が低下するだけでなく、耐用期間の短縮や歩留まりの低下といった不都合も生じ得る。

【0010】 そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、狭小な動作温度範囲で急峻な抵抗値変化を生じる動作特性に優れる導電性部材、及び、それを備えることにより信頼性を一層向上できるサーミスタ等の電気素子、ならびにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、サーミスタ等の電気素子に用いられる導電性部材を構成する導電体として特定の

炭素質材料を使用することにより、上記目的が達成可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち、本発明による導電性部材は、導電体を包含する樹脂で構成されたものであって、その導電体が、以下の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成るものである。ここで、（a）成分は、  
5 フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料を示し、（b）成分は、少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物を示し、（c）成分は、  
10 X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物を示す。

【0013】 このフラーレン類を含む合成炭素材料は所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されていることが好ましい。また、具体的には、その導電体が、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.0  
15 5～1質量%含むものであると更に好適である。

【0014】 なお、本発明における「所定のアーク放電法」とは、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが封入され且つ一定圧力（好ましくは0.01～100  
kPa、より好ましくは1～40kPa）に保持されたチャンバ内に、主として炭素から成る電極対（例えば、グラファイト電極対）を一定間隔（好ましくは5  
20 ～50mm、より好ましくは10～30mm）で設置し、この電極対に一定の直流又は交流電圧（好ましくは10～200V、より好ましくは20～100V）を印加して電極間にアーク放電を生ぜしめてフラーレン類を合成する方法をいう。このような方法としては、具体的には、例えば Nature Vol.347 P354 199  
0年発行に記載の方法が挙げられる。

【0015】 また、本発明における「所定の燃焼法」とは、分子中に主として炭素原子及び水素原子を含む有機化合物（例えば、トルエン、ベンゼン、キシレ  
25

ン、ナフタレン、ヘキサン等)を不完全燃焼せしめてフラーレン類を合成する方法をいう。このような方法としては、具体的には、例えば Nature Vol.352 P139 1991 年発行に記載の方法が挙げられる。

【0016】 なお、(a)成分において、合成炭素質材料を生成せしめる方法としては、所定のアーク放電法又は所定の燃焼法の他に、レーザーアブレーション法、気相熱分解法、化学的気相堆積法、水熱法等の種々の方法を用いることも可能である。また、(a)成分の原料となる合成炭素質材料そのものも、(a)成分としての「残材料」を含むものである。この合成炭素質材料が、除去されるフラーレン類に匹敵する量、或いはそれ以上の量の「残材料」成分を含んでいる場合には、当該材料も、本発明の導電体に該当する。

【0017】 さらに、本発明において「フラーレン類」(Fullerene)とは、下記(1)又は(2)のいずれかに該当するものを示す。

(1) 球殻状又は閉塞された管状の炭素クラスターを骨格とする分子であり、20個以上の炭素原子を有しており各炭素原子が全て三配位である‘かご’型分子を示し(なお、これはIUPACの2002年勧告に準じた定義である。)、20個以上の偶数個の炭素原子から成り且つ12個の五角面と( $n/2 - 10$ ;ただし、 $n$ は炭素原子数)個の六角面を有する閉多面体‘かご’型分子(これはIUPAC(A Preliminary Survey,1997)に準じた定義である。)を含む。

【0018】 (2) 20個以上の炭素原子がそれぞれ隣接する3原子と結合して成る閉じた擬球構造を有する分子であり、各環の員数は特に制限されない(なお、これはCASにおける定義に準じた定義であり、いわゆる準(quasi-)フラーレンを含む)。

【0019】 また、本発明における「フラーレン類」には、完全に水素化された飽和フラーレン(例えば  $C_{60}H_{60}$ )すなわちフラーラン(Fullerane)、及び、ヘテロフラーレン、ノルフラーレン、ホモフラーレン、セコフラーレンといったフラーロイド(Fulleroid)が含まれるものとする。

【0020】 さらに、上記（b）成分の化合物は、フラーレンに対応して換言すれば非フラーレン化合物であり、かかる化合物は、少なくとも一つの水素原子が他の原子で置換されたもの（置換体）又は置換されていないもの（未置換体）のいずれであってもよい。

5      【0021】 またさらに、（c）成分における「 $2\theta$  が  $30^\circ$  以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布」とは、ピークと判定できない例えば  $2\theta$  の範囲が概ね  $5^\circ$  以上の範囲にわたって存在するブロードな分布である。この分布は、 $2\theta$  が  $30^\circ$  を超える領域のバックグラウンドよりも有意に大きな計数又は計数率を示す分布である。なお、 $2\theta$  が  $30^\circ$  以下の領域にピークが存在していてもよく、この場合、X線回折スペクトルは、そのピークに非ピーク状分布が重畳した形状を示す。

10      【0022】 このような構成の導電性部材における導電体は、従来用いられていたカーボンブラック粉末等の導電体と全く異なり、有機溶媒への溶解性又は分散性に優れるという特性を有する。これにより、導電体を溶液の状態で導電性部材の形成に供用することができる。

15      【0023】 よって、例えば、樹脂固体の表面に導電体溶液を付着させたり、液状の樹脂又はそのモノマーの液状体と均一に混合したりすることが可能となる。これらは、カーボンブラック粉末等を用いる従来技術では極めて困難であり、特に後者の場合、導電性部材のマトリックス樹脂への導電体の分散性が格段に向上される。

20      【0024】 そこで、より具体的には、本発明による導電性部材は、樹脂から成る樹脂粒子と、その樹脂粒子の表面に形成されており且つ上記の導電体からなる導電体層とを有する複数の導電体粒子が集積されて成るものであると好ましい。

25      【0025】 こうすれば、個々の樹脂粒子の表面に形成された各導電体層がこれらの粒子の集積により互いに接触して一体化され、言わば三次元網目状の導電

経路のネットワークが完成して導電性が発現される。また、温度上昇時には個々の樹脂粒子に対応する領域が体積膨張し、これにより導電体層に亀裂が進展し、やがて導電体層相互の接触が切断されて導電性部材全体の抵抗値が増大し得る。

【0026】 この際、導電体層は、元々樹脂粒子表面に形成されているので、温度上昇に伴う樹脂の膨張が僅かであっても導電経路が容易に切断される。その結果、狭小な温度範囲において急峻な抵抗値の変化が生じ得るものと考えられる。ただし、作用はこれらに限定されない。

【0027】 あるいは、導電性部材は、樹脂中に導電体が分散されて成るもの、つまり、先述したように樹脂（又はそのモノマー）と導電体とが共に液状で混合されることにより、例えていうならば、導電体が樹脂中に固溶したような状態で分散されたものであっても好ましい。

【0028】 これにより、固体状の導電体を樹脂中に混練等して分散させていた従来に比して、導電体の分散性すなわち樹脂中での均一性が格段に向上される。よって、温度上昇に伴う樹脂の膨張による導電経路の切断が‘均一’に生じて偏在することがなくなる。その結果、狭小な温度範囲で急峻且つ確実な抵抗値の変化が生じ得る。なお、従来と同様にして、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含む固体状の導電体を樹脂中に分散させることもできるが、樹脂（又はそのモノマー）と導電体とが共に液状で混合されて成る方が望ましい。

【0029】 また、本発明による導電性部材の製造方法は、本発明の導電性部材を有効に製造するための方法であって、樹脂から成る樹脂粒子を形成させる粒子形成工程と、上記の（a）～（c）成分及のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液に、樹脂粒子を接触させてその樹脂粒子の表面の少なくとも一部に導電体溶液を付着せしめる被着工程と、樹脂粒子に付着した導電体溶液から溶媒を除去する除去工程とを有することを特徴とする。



【0030】 あるいは、本発明による導電性部材の製造方法は、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液と、樹脂を構成するモノマー（単量体）を含むモノマー溶液又は樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液とを混合する混合工程と、モノマー溶液に含まれるモノマーを重合させて前記樹脂を形成させる、又は、樹脂溶液に含まれる樹脂を硬化させる重合工程とを有する方法であつてもよい。

【0031】 具体的には、上記の被着工程又は混合工程において、導電体として、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものを用いると好適である。

【0032】 さらに、本発明による電気素子は、樹脂及び導電体を含む本発明の導電性部材を有するものであつて、電極対と、電極対を構成する各電極の間に設けられており、且つ、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を樹脂で構成された導電性部材とを備えることを特徴とする。具体的には、その導電体が、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものであると好ましい。

【0033】 またさらに、本発明による電気素子の製造方法は、本発明の電気素子を有効に製造するための方法であり、樹脂から成る樹脂粒子を形成させる粒子形成工程と、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液に、樹脂粒子を接触させて、その樹脂粒子の表面の少なくとも一部に導電体溶液を付着せしめる被着工程と、樹脂粒子に付着した導電体溶液から溶媒を除去する除去工程と、溶媒が除去された複数の樹脂粒子を集積させて導電性部材を形成させる導電性部材形成工程と、電極対を構成する各電極の間に導電性部材を配置させる配置工程とを有することを特徴とする。

【0034】 あるいは、本発明による電気素子の製造方法は、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶

媒に溶解又は分散させた導電体溶液と、樹脂を構成するモノマーを含むモノマー溶液又は樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液とを混合する混合工程と、モノマー溶液に含まれるモノマーを重合させて樹脂を形成させる、又は、樹脂溶液に含まれる樹脂を硬化させる重合工程と、電極対を構成する各電極の間に導電性部材を配置させる配置工程とを有するようにしてもよい。この場合にも、上記の被着工程又は混合工程において、導電体として、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものを用いると好適である。

【0035】 上記した導電性部材や電気素子の製造方法において、樹脂粒子に付着した導電体溶液から溶媒を除去する除去工程を含むものは、特に熱可塑性の導電性部材や電気素子の製造方法に好適である。一方、モノマー溶液に含まれるモノマーを重合させて樹脂を形成させる重合工程を含むものは、熱可塑性、熱硬化性のいずれの導電性部材や電気素子の製造方法においても好適であり、樹脂溶液に含まれる樹脂を硬化させる重合工程を含むものは、特に熱硬化性の導電性部材や電気素子の製造方法において好適である。

## 図面の簡単な説明

### 【0036】

図1は、本発明による導電性部材を備えた本発明の電気素子の好適な一実施形態を示す斜視図である。

図2は、導電性部材41を示す模式断面図である。

図3は、導電性部材42を示す模式断面図である。

図4は、本発明の電気素子の製造方法によって導電性部材41を備える電気素子1を製造する手順の一例を示すフロー図である。

図5は、本発明の電気素子の製造方法によって導電性部材42を備える電気素子1を製造する手順の一例を示すフロー図である。

図6は、電気素子1を過電流保護装置として用いた回路系の一例を概念的に示す回路図である。

図 7 は、従来の有機質正特性サーミスタ、及び電気素子 1 の素子温度に対する素子抵抗の変化を概念的に示すグラフである。

図 8 は、X 線回折スペクトルの測定に供した測定サンプルに対して得られた X 線回折スペクトルを示すグラフである。

5 図 9 は、フラーレン残渣粉末サンプルの TEM 写真である。

発明を実施するための最良の形態

【0037】 以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

10 【0038】 図 1 は、本発明による導電性部材を備えた本発明の電気素子の好適な一実施形態を示す斜視図である。電気素子 1 は、有機質正特性サーミスタであり、電極対 2 を構成する二つの板状電極 2 a, 2 b (電極) の間に、後に詳述する導電性部材 4 1 又は導電性部材 4 2 が両板状電極 2 a, 2 b と密着した状態で配置されたものである。

15 【0039】 このように導電性部材 4 1, 4 2 を挟持するように設けられた各板状電極 2 a, 2 b の材料は、導電性を有するものであれば特に制限がなく、例えば、電極板として通常使用されるニッケル、銅等の金属が挙げられる。

20 【0040】 板状電極 2 a, 2 b の各々の外面には、はんだ付けやろう付け等により実装用リード 6, 6 が接合されている。これらの実装用リード 6, 6 は、電気素子 1 を負荷回路等を実装する際のリード線として機能するものであり、その材料は、導電性を有するものであれば特に制限されない。

【0041】 導電性部材 4 1, 4 2 は、導電体を包含する樹脂で構成されたいわゆる導電性ポリマーである。ここで、図 2 及び図 3 は、それぞれ導電性部材 4 1, 4 2 を示す模式断面図である。

25 【0042】 図 2 において、導電性部材 4 1 は、導電体層 1 4 によって表面の少なくとも一部、好ましくは表面の大部分、より好ましくは実質的に全表面が覆

われた複数の樹脂粒子 1 2 が互いに密接するように集積されて成るものである。  
個々の樹脂粒子 1 2 の表面に形成された導電体層 1 4 は互いに接触するように化  
学的に又は物理的に接合されており、これにより三次元網目状の導電経路のネッ  
トワークが構築されている。なお、導電体層 1 4 は、必ずしも層構造を形成して  
5 いなくともよく、或いは膜状に形成されていなくともよい。図 2 においては、説  
明の都合上そのように描画されているが、例えば、導電体から成る微細粒子が樹  
脂粒子 1 2 の表面に付着した形態であっても構わない。

【0043】 一方、図 3 において、導電性部材 4 2 は、樹脂 2 2 中に導電体 2  
4 が高い均一性で分散されたものである。具体的には、導電体 2 4 は、マトリッ  
クスとしての樹脂 2 2 中に多数の極微細な粒子（図示せず）として存在しており、  
10 或いは、樹脂 2 2 中に言わば固溶された状態で存在していると考えられる。いず  
れの場合でも、個々の導電体 2 4 が化学的又は物理的に互いに接合されており、  
導電経路の三次元的なネットワークが構築されている。

【0044】 このように、導電性部材 4 1, 4 2 は、導電体を包含する樹脂で  
15 構成されたものである。そして、そのような導電体、つまり導電体層 1 4 を構成  
する導電体及び導電体 2 4 は、以下の (a) 成分、(b) 成分、及び (c) 成分の  
うち少なくともいずれか一成分を主として含有して成るものである。

【0045】 すなわち、(a) 成分は、所定のアーク放電法、所定の燃焼法、又  
は所定のレーザーアブレーション法により生成されたフラーレン類を含む合成炭  
20 素質材料から、該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料である。ま  
た、(b) 成分は、少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んで  
おり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物で  
ある。さらに、(c) 成分は、X線回折スペクトルにおける  $2\theta$  が  $30^\circ$  以下の  
領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物であ  
25 る。

【0046】 導電性部材 4 1, 4 2 においては、導電体層 1 4 及び導電体 2 4

における酸素（O）原子の含有割合は、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%とされる。さらに、導電体層14及び導電体24における水素（H）原子の含有割合は、好ましくは0.05～1質量%、より好ましくは0.1～1質量%、一層好ましくは0.2～1質量%とされる。

【0047】 また、上記の（a）成分として規定されるように、導電体層14を構成する導電体及び導電体24は、フラーレン類を含む合成炭素質材料からフラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料から成るものであり、フラーレン類が不可避免的に、例えば0.5ppm～10質量%、より好ましくは数ppm～5質量%程度の濃度で含まれていてもよい。

【0048】 この場合、フラーレン類を得るための合成炭素質材料中には、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 等の各種フラーレン類が含まれ得るが、その合成炭素質材料から抽出されたいわゆるフラーレン・スート中の各種フラーレン類の組成比（例えば、 $C_{60}/C_{70}$ 比）と、残材料中の各種フラーレン類の組成比とは、同一でも異なっているもよい。より具体的には、導電体層14及び導電体24がフラーレン類を含む場合、その $C_{60}/C_{70}$ 比は、好ましくは0.1～10、より好ましくは0.1～5、更に好ましくは0.1～3程度とされる。

【0049】 さらにまた、（a）成分の一種として、黒鉛（カーボンブラック）電極を使用したアーク放電法により生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から得られた残材料を導電体に用いる場合、この残材料中には、アーク放電によって剥離された黒鉛電極の一部が混入することがある。こうなると、導電体のX線回折スペクトルにはこの黒鉛（グラファイト）結晶に起因するピークが観測されることが確認された。

【0050】 ただし、この場合、アーク放電用電極に用いた黒鉛及び上記残材料における微結晶炭素の層間距離（ $d_{002}$ ）をX線回折法により求めたところ、残材料中の $d_{002}$ は、黒鉛のそれに比して有意に大きい（例えば、0.340nm以

上) ことが判明した。さらに、上記の場合に得られる残材料のタップ密度 (かさ密度) は、フラーレン・スートに比して格段に小さい値を示した。一例を挙げると、残材料のタップ密度は、 $0.1 \sim 1 \text{ g/cm}^3$  程度であり、通常の活性炭と同等又はそれ以下であるのに対し、フラーレン・スートのそれは  $0.035 \text{ g/cm}^3$  程度であることが判明した。

【0051】 また、(a) 成分を得るための合成炭素質材料を生成する方法、すなわち所定のアーク放電法、所定の燃焼法、及び所定のレーザーアブレーション法のなかでは、生成量が比較的多いことから、所定のアーク放電法、及び所定の燃焼法が好ましい。さらに、上述したような黒鉛の混入が不都合となるときには、そのようなおそれがない所定の燃焼法がより好ましい。

【0052】 樹脂粒子 12 の樹脂及び樹脂 22 としては、一般に有機質正特性サーミスタ用の高分子マトリックスとして使用される熱可塑性樹脂、又は熱硬化性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ハロゲン系ポリマー、ポリスチレン、熱可塑性エラストマー等を例示でき、より詳しくは、例えば、特開 2000-82602 号公報に記載されたものを好ましく使用できる。

【0053】 また、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコン樹脂等が例示でき、より詳しくは、例えば、特開 2000-223303 号公報に記載されたものを好ましく用いることができる。

【0054】 これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂は、導電性部材 41, 42 が適用される電気素子に要求される所望の性能、用途等に応じて適宜選択され、個々の樹脂を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、樹脂粒子 12 の樹脂及び樹脂 22 を形成するための樹脂材料には、樹脂の劣化を防止するための酸化防止剤、熱伝導性を向上させるための良熱伝導性添加物、耐久性を向上させるための金属酸化物等の無機固体、耐電圧性を向上させるための炭化ホウ素等といった他の成分を適宜の分量添加してもよい。

【0055】 以下、このような構成を有する電気素子1を製造する方法について説明する。

【0056】

〔第1の製造方法〕

5 図4は、本発明の電気素子の製造方法によって導電性部材41（図2参照）を備える電気素子1を製造する手順の一例を示すフロー図である。この第1の製造方法においては、処理を開始して、まず、上述した樹脂から成る樹脂粒子12を形成させる（ステップS11；粒子形成工程）。樹脂粒子12の形成方法は特に制限されず、モノマーを重合硬化して樹脂としてから、後にそれを分割して微粒子  
10 状に加工してもよく、或いは、予め少量に分量したモノマーを重合硬化させて微粒子を得るようにしてもよい。

【0057】 また、ステップS11と並行して、上述した（a）～（c）成分のうちいずれか一成分を主として含有する導電体を適宜の溶媒に溶解又は分散せしめて導電体溶液を調製する（ステップS12）。このとき用いる溶媒としては、  
15 かかる導電体を溶解又は分散可能なものであれば特に制限されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルナフタレン、テトラリン、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、デカリン、テトラクロ  
20 ロエタン、二硫化炭素、2-メチルチオフェン等が挙げられる。これらのなかでは、トルエン等の炭化水素系溶媒が好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0058】 なお、導電体溶液においては、導電体の全てが溶媒に溶解又は分散されている必要はないものの、樹脂粒子12の表面の大部分に導電体層14を形成させるために、略全てが溶解又は分散していることが好ましい。

25 【0059】 また、ステップS12に先立って、導電体を製造するには、（a）成分の説明で記載したように、所定のアーク放電法、所定の燃焼法、又は所定の

レーザーアブレーション法により生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部、好ましくは大部分を除去する方法を採用できる。

【0060】 より詳しくは、アーク放電法を用いた場合を例にとると、まず、  
5   ヘリウムガス又はアルゴンガスの供給系と高真空ポンプとが接続された略球形のチャンバに、棒状を成す二つの黒鉛電極を各一方端がチャンバ内部で対向するように設置し、チャンバを封止してからその内部を減圧する。この状態で黒鉛電極を予備加熱した後、チャンバ内にヘリウムガス又はアルゴンガスを充填する。その後、高圧直流電源に接続した黒鉛電極を軸回りに回転させながら高圧を印加し、  
10   電極間にアーク放電を生じさせて炭素蒸気を発生させる。所定時間アーク放電を行った後、チャンバの内壁に付着した‘すす’（回収スート；合成炭素質材料）を回収する。

【0061】 次に、先述した導電体溶液の調製で使用するのと同様の溶媒（トルエン等）を収容した容器内に、回収スートを添加し、攪拌し・混合した後、その混合液をフラーレン抽出する。それから、フラーレン残渣を回収し、水洗等により洗浄した後、減圧乾燥して本発明における残材料としてのフラーレン残渣を得る。なお、混合液のろ液には主としてフラーレン類が含まれており、フラーレン類の凝縮・精製用に別途回収する。

【0062】 あるいは、回収スートを400℃以上の温度に加熱することにより、フラーレン類を昇華させる（各フラーレン類の昇華温度は約400℃）。こうして昇華したフラーレン類をコールド・トラップ等で捕集・回収すると共に、その残渣が本発明における残材料となる。

【0063】 次に、樹脂粒子12を調製済みの導電体溶液へ添加・混合して浸漬させたり、調製された導電体溶液を樹脂粒子12へ噴霧・塗布したりして、樹脂粒子12と導電体溶液とを接触させ、これにより樹脂粒子12の表面に導電体溶液を付着せしめる（ステップS13；被着工程）。



【0064】 次いで、樹脂粒子12の表面に付着した導電性溶液に含まれる溶媒を除去し、樹脂粒子12の表面に導電体層14を形成する（ステップS14；除去工程）。溶媒の除去は、例えば導電性溶液が付着した樹脂粒子12を溶媒が揮発又は揮散する温度で、且つ、樹脂粒子12が熱可塑性樹脂から成る場合には、  
5 その融点若しくは軟化点よりも十分に低い温度に加熱することにより実施できる。加熱は、常圧下又は減圧下で行うことが好ましい。

【0065】 次に、導電体層14を有する樹脂粒子12を複数集積させ、更にそれらを接合して一体化させることにより板状の導電性部材41を形成する（ステップS15；導電性部材形成工程）。より具体的な方法としては、かかる樹脂粒子12を板型（モールド）内に收容し、圧着して成形してから離型する方法が挙げられる。  
10

【0066】 このとき、導電体層14を有する樹脂粒子12は、形成させる導電性部材41の厚さに応じて、シート状、それより厚い板状等に随意成形することができる。また、大面積の成形体を形成してから、導電性部材41の形状に打ち抜いてもよいし、型の形状を導電性部材41の形状にしても構わない。あるいは、塊状の成形体を形成した後、その成形体を導電性部材41の形状に加工することも可能である。さらに、樹脂粒子12の接合性を高めるために、バインダーを適宜用いてもよい。  
15

【0067】 それから、板状電極2a、導電性部材41、及び板状電極2bをこの順に積層し、これらを更に圧着する等して接合した後、板状電極2a、2bの外表面に実装用リード6、6をそれぞれ装着させて電気素子1の組み付けを行い（ステップS16；配置工程）、処理を終了する。あるいは、板状電極2a、導電性部材41、及び板状電極2bの積層に先立って、実装用リード6、6を板状電極2a、2bに予め装着しておいても構わない。  
20

【0068】 また、上述のステップS15とステップS16の一部を同時に実施することもできる。このための具体的な方法としては、板状電極2a、2bを  
25

平行平板として用いた押型内に、導電体層 1 4 が形成された樹脂粒子 1 2 を充填し、板状電極 2 a, 2 b ごと樹脂粒子 1 2 を圧着接合する方法を例示できる。この場合、配置工程が導電性部材形成工程を兼ねることとなる

#### 【0069】

#### 〔第 2 の製造方法〕

図 5 は、本発明の電気素子の製造方法によって導電性部材 4 2 (図 3 参照) を備える電気素子 1 を製造する手順の一例を示すフロー図である。この第 2 の製造方法においては、処理を開始して、まず、樹脂 2 2 を構成するモノマーを溶媒に溶解させ、更に重合開始剤等の添加剤を必要に応じて添加してモノマー溶液を調製する (ステップ S 2 1)。この溶媒としては、当該モノマーとの相溶性に優れるものであれば特に制限はなく、導電体をも溶解又は分散させ得るものが望ましい。また、モノマーが室温で液状であり重合溶媒を兼ねる場合には、別途の溶媒は不要である。

【0070】 ステップ S 2 1 と並行して、上述した (a) ~ (c) 成分のうちいずれか一成分を主として含有する導電体を溶媒に溶解又は分散せしめて導電体溶液を調製する (ステップ S 2 2)。この溶媒としては、導電体を溶解又は分散可能なものであれば特に制限されず、モノマーとの相溶性に優れるものであることが望ましい。

【0071】 調製したモノマー溶液及び導電体溶液を混合し、十分に攪拌して両者の混合溶液を得る (ステップ S 2 3)。このようにステップ S 2 1 ~ S 2 3 によって混合工程が構成されている。なお、混合溶液においては、モノマー及び導電体の少なくとも一部が溶媒中に溶解又は分散されていればよく、後の重合反応を効率よく且つ十分に生起させるために、モノマー及び導電体の全てが十分に溶解又は分散されていることが好ましい。この観点より、先述の如く、モノマー溶液及び導電体溶液の各溶媒が同一のものであると好ましい。こうすることで、両者の混合を行い易く、且つ、混合溶液における両者の均一性が高められると共に、

後の重合工程で溶媒除去が必要な場合にその操作を容易に行い得る。

【0072】 次に、混合溶液中に存在するモノマーを重合させることにより導電体24が均一に分散された樹脂22から成る導電性部材42を得る（ステップS24；重合工程）。具体的には、例えば、ガラス平板と封止部材とから成る平行平板型（モールド）に混合溶液を充填し、所定の温度勾配で加熱・冷却することによりモノマーを重合させて樹脂成形体を得る。

【0073】 このとき、導電体24が均一に分散された樹脂22は、形成させる導電性部材42の厚さに応じて、シート状、それより厚い板状等に随意成形することができる。また、大面積の成形体を形成してから、導電性部材42の形状に打ち抜いてもよいし、型の形状を導電性部材42の形状にしても構わない。あるいは、塊状の成形体を形成した後、その成形体を導電性部材42の形状に加工することも可能である。

【0074】 また、混合溶液中の溶媒は、モノマーの重合反応に伴って揮発し外部へ散逸するものであれば、溶媒を除去する操作を別途必要としないが、重合反応に伴って揮発しないものを用いる場合には、必要に応じてステップS24の前又は後に溶媒除去を行うことが好ましい。

【0075】 それから、板状電極2a、導電性部材42、及び板状電極2bをこの順に積層し、これらを更に圧着する等して接合した後、板状電極2a、2bの外表面に実装用リード6、6をそれぞれ装着させて電気素子1の組み付けを行い（ステップS25；配置工程）、処理を終了する。あるいは、板状電極2a、導電性部材42、及び電極2bの積層に先立って、実装用リード6、6を板状電極2a、2bに予め装着しておいても構わない。

【0076】 また、ステップS24とステップS25の一部を同時に実施することもできる。このための具体的な方法としては、板状電極2a、2bを平行平板として用いた押型内に、前述の混合溶液を充填し、板状電極2a、2bごとモノマーを重合させる方法が例示できる。この場合、配置工程が導電性部材形成工

程を兼ねることになると共に、重合後の離型処理が不要となる。

【0077】 なお、ステップS21において、モノマーを含むモノマー溶液の代わりに、樹脂22を溶媒（溶剤）に溶解させた樹脂溶液を調製し、ステップS24において、その溶媒を例えば加熱して揮散させて除去することにより硬化させてもよい。

【0078】 図6は、有機質正特性サーミスタである電気素子1を過電流保護装置として用いた回路系の一例を概念的に示す回路図である。回路系30は、電源部32及びそれに接続された負荷34に、過電流保護装置としての電気素子1が電流の向きに対して順方向に接続されたものである。

【0079】 以上説明した構成を有する導電性部材41、42を有する電気素子1及びこれを備える回路系30においては、導電性部材41、42に含まれる導電体層14及び導電体24によって導電経路が形成されるので、電気素子1内の導通が十分に確保され、適正な温度条件で且つ定常状態で運転されている場合、電気素子1には定常電流が流れる。これに対し、負荷34が過負荷状態等の非常状態で運転され、或いは、回路系30に突入電流が流入するといった異常が生じると、電気素子1には過電流が流れる。

【0080】 こうなると、電気素子1は過電流によって加熱され、樹脂粒子12及び樹脂22が熱可塑性樹脂で形成されている場合、その軟化、熔融、又は融解が生じて体積が膨張する。そして、これに伴って導電体層14及び導電体24で構成される導電経路が切断され、温度上昇と共に抵抗値が急激に増大して回路系30の導通が遮断される。

【0081】 一方、樹脂粒子12及び樹脂22が熱硬化性樹脂で形成されている場合、過電流による加熱によって樹脂変形温度やガラス転移温度に達すると導電経路が切断され、温度上昇と共に抵抗値が急激に増大して回路系30の導通が遮断される。

【0082】 このとき、導電性部材41の導電体層14が樹脂粒子12の表面

に形成されているので、温度上昇に伴う樹脂粒子 1 2 の膨張が僅少であっても導電経路が容易に切断される。その結果、電気素子 1 の抵抗値は、狭小な温度範囲において急峻に変化する。よって、回路系 3 0 において、例えば突発的な大電流が瞬時に流通するような場合でも、電気素子 1 ひいては回路系 3 0 内の導通を瞬時に且つ確実に遮断することが可能となる。したがって、過電流等が流通することに起因する負荷 3 4 の故障を十分に防止することができる。

【0083】 また、このように狭い温度範囲で抵抗値が急激に変化するので、動作温度の精度及び動作の再現性を向上させることができると共に、電気素子 1 の製品間のばらつきを軽減できる。よって、回路系 3 0 における過電流保護システムの信頼性を高めることができる。

【0084】 他方、導電性部材 4 2 を有する電気素子 1 においては、導電体 2 4 が樹脂 2 2 中に均一に分散又は固溶されているので、カーボンブラックの微粒子といった固体状の導電体を樹脂中に混練等して分散させていた従来に比して、温度上昇に伴う樹脂 2 2 の膨張による導電経路の切断が‘均一’に生じて偏在することがない。よって、この場合にも、狭小な温度範囲で急峻且つ確実な電気素子 1 の抵抗値の変化を生ぜしめることができる。

【0085】 ここで、図 7 は、従来の有機質正特性サーミスタ、及び本発明による電気素子 1 の素子温度 (°C) に対する素子抵抗 ( $\Omega$ ) の変化を概念的に示すグラフである。図中、破線で表された曲線 L 1 は、従来のサーミスタにおける温度－抵抗曲線を示し、実線で表された曲線 L 2 は、電気素子 1 における温度－抵抗曲線を示す。なお、横軸及び縦軸とも相対値で表した。同図に示す如く、本発明の電気素子 1 は、曲線 L 1 で示す従来のサーミスタよりも狭小な素子温度範囲で素子抵抗の増大・減少が顕著であり、換言すれば、低温から高温にかけて温度－抵抗曲線の立ち上がりが急勾配である。

【0086】 さらに、導電性部材 4 1, 4 2 を製造する際には、導電体溶液を用いて樹脂粒子 1 2 の表面に被着させたり、モノマー溶液又は樹脂溶液と導電体

溶液とが混合されて成る混合溶液を調製しこれを重合硬化させたりすることができるので、従来のようにカーボンブラックの微粒子等を樹脂中に混練等して分散させるといった高度且つ煩雑な処理操作を省略できる。よって、導電体の集積による均一な導電経路が形成された導電性部材 4 1, 4 2 を極めて簡便な方法を用いて製造できる。したがって、製造工程を簡略化できると共に、製品間の特性のばらつきを一層軽減させて歩留まりを向上できる利点がある。

【0087】 なお、本発明による導電性部材、それを有する電気素子、及びそれを備える回路系システム、並びにそれらの製造・形成方法は、上述した実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0088】

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0089】

〈実施例 1〉

(1) 導電体の製造

ヘリウムガス又はアルゴンガスの供給系と高真空ポンプとが接続された略球形のチャンバに、棒状を成す二つの黒鉛電極を各一方端がチャンバ内部で対向するように設置し、チャンバを封止してからその内部を減圧する。この状態で黒鉛電極を予備加熱した後、チャンバ内にヘリウムガス又はアルゴンガスを充填する。その後、高圧直流電源に接続した黒鉛電極を軸回りに回転させながら高圧を印加し、電極間にアーク放電を起こさせる。所定時間アーク放電を行った後、チャンバの内壁に付着した‘すす’（回収スート；合成炭素質材料）を回収する。

【0090】 次に、トルエンを溶媒として、ソックスレー抽出法によりフラーレンを抽出する。それから、フラーレン残渣を回収し、水洗等により洗浄した後、

減圧乾燥して本発明における残材料としてのフラーレン残渣を得る。なお、混合液のろ液には主としてフラーレン類が含まれており、フラーレン類の凝縮・精製用に別途回収する。

#### 【0091】

#### 5 (2) フラーレン残渣の分析

参考に(1)の手順にしたがって得られたフラーレン残渣の各種分析を行った。まず、フラーレン残渣の粉末に内標準としてのシリコン結晶粉末を混合して測定サンプルを調製し、以下の条件でこの測定サンプルのX線回折スペクトルを測定した。

#### 10 【0092】

- ・ X線回折装置：マックサイエンス社MX P 1 8
- ・ X線発生装置出力：1 8 k W
- ・ X線源：C u－A線（1. 5 4 0 5 0 k e V）
- ・ 管電圧：4 0. 0 k V
- 15 ・ 管電流：4 0 0. 0 m A
- ・ サンプリング幅：0. 0 1 0 d e g
- ・ 走査速度：4. 0 0 0 d e g / 分
- ・ 発散スリット：1. 0 0 d e g
- ・ 散乱スリット：1. 0 0 d e g
- 20 ・ 受光スリット：0. 3 0 m m

【0093】 図8は、この測定サンプルに対して得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。同図において、ピーク  $P_{s1} \sim P_{s3}$  は内標準として加えたシリコン結晶粉末に由来するものと同定された。また、ピーク  $P_g$  は黒鉛（グラファイト）に由来するものと同定された。この黒鉛は上記（1）で用いた黒鉛電極起源のものと推定される。さらに、 $2\theta < \text{約 } 28^\circ$  の領域Rには、 $2\theta > 30^\circ$  の領域におけるバックグラウンドレベルを有意に上回る非ピーク形状を成すブロード

な分布が、ピーク  $P_g$  に重畳して存在することが確認された。

【0094】 次に、フラーレン残渣の粉末サンプルをTEMにより観察した。図9は、そのフラーレン残渣粉末サンプルのTEM写真である。このTEM写真からも、フラーレン残渣は実質的に非晶質・無定形材料であることが確認された。

5 また、図8のX線回折スペクトルにおけるピーク  $P_g$  が黒鉛電極を起源とするものであることが理解される。

【0095】 さらに、ろ過前のフラーレン類を含む回収スートの粉末サンプル、及びフラーレン残渣の粉末サンプル中の元素分析を以下の条件で実施した。分析結果を表1に示す。

10 【0096】

・分析対象元素：酸素・水素

・分析装置：酸素・窒素分析装置（LECO社製；TC600）、水素分析装置（堀場製；EMGA621）

・検量線：①酸素用標準試料として日本アナリスト社製の001-106（酸素原子の濃度＝ $1090 \pm 20$  ppm、約0.8 g）、及び001-103（酸素原子の濃度＝ $172 \pm 6$  ppm、窒素原子の濃度＝ $58 \pm 2$  ppm、約1 g）を用いて酸素定量用の検量線を作成した。②水素標準試料としてALPHA社製のAR556（水素原子の濃度＝ $6.24 \pm 0.6$  ppm）を用いて水素定量用の検量線を作成した。

15

・前処理：測定に先立って、各粉末サンプルを $130^\circ\text{C}$ で1時間以上加熱処理した。

20

【0097】

[表1]



サンプル	番号	酸素(O)分析結果		水素(H)分析結果		モル比 O/H(—)
		質量(g)	含有割合 (質量%)	質量(g)	含有割合 (質量%)	
フラーレン 抽出前の 回収スート	1	0.0019	3.56	0.0022	0.162	1.15
	2	0.0016	3.61	0.0017	0.164	1.16
	3	0.0015	3.29	0.0017	0.148	1.17
	4	0.0011	3.51	—	—	—
	平均値	0.0015	3.49	0.0019	0.158	1.16
	分散	0.0008	0.32	0.0005	0.016	0.02
フラーレン 残渣	1	0.0051	10.7	0.0013	0.510	1.10
	2	0.0063	10.8	0.0011	0.477	1.20
	3	0.0064	10.7	0.0016	0.296	1.89
	平均値	0.0059	10.7	0.0013	0.428	1.32
	分散	0.0013	0.2	0.0005	0.214	0.79

【0098】 またさらに、フラーレン残渣からフラーレン類の抽出を試みたところ、約200ppmのフラーレン類が抽出された。これに対し、回収スートからのフラーレン類の抽出率は約7質量%であった。両者から抽出されたフラーレン類中の $C_{60}/C_{70}$ 比を測定したところ、スートから抽出されたフラーレン類では $C_{60}/C_{70}$ 比が5程度であったのに対し、フラーレン残渣から抽出されたフラーレン類では $C_{60}/C_{70}$ 比が1程度であった。

【0099】 さらにまた、回収スートの粉末サンプル、及びフラーレン残渣の粉末サンプルのタップ密度を測定した結果、回収スートの粉末サンプルでは70.035g/cm<sup>3</sup>であったのに対し、フラーレン残渣の粉末サンプルでは0.25g/cm<sup>3</sup>であった。

【0100】

### (3) 電気素子 1 の製造及び特性評価

上記 (1) で得たフラーレン残渣を導電体として用い、前述した〔第 1 の製造方法〕及び〔第 2 の製造方法〕における手順と同様にして導電性部材 4 1, 4 2 を有する各電気素子 1, 1 を形成した。これらの電気素子 1, 1 について、温度－抵抗特性を測定したところ、図 7 に示す曲線 L 2 と同等の狭い温度範囲で急峻な抵抗変化を示す温度－抵抗曲線が得られることが確認された。

### 産業上の利用可能性

【0101】 本発明の導電性部材及び電気素子によれば、狭小な動作温度範囲で急峻な抵抗値変化を生じる動作特性を実現できる。また、本発明の導電性部材の製造方法及び電気素子の製造方法によれば、そのように優れた温度－抵抗特性を奏する導電性部材及び電気素子を極めて簡便な処理手順で製造することが可能となる。

## 請求の範囲

1. 導電体を包含する樹脂で構成された導電性部材であって、  
前記導電体が、下記（a）成分、（b）成分、及び（c）成分；

（a）成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合  
5 成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

（b）成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでお  
り且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

（c）成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非  
晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

10 のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成るものである、  
導電性部材。

2. 前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は  
所定の燃焼法により生成されたものである、請求の範囲第1項記載の導電性部材。

3. 前記導電体は、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素  
15 原子を0.05～1質量%含むものである、請求の範囲第1項又は第2項に記載  
の導電性部材。

4. 前記樹脂から成る樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面に形成されており且つ  
前記導電体からなる導電体層とを有する複数の導電体粒子が集積されて成る、請  
求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の導電性部材。

20 5. 前記樹脂中に前記導電体が分散されて成る、請求の範囲第1項～第3項  
のいずれか一項に記載の導電性部材。

6. 導電体を包含する樹脂で構成された導電性部材の製造方法であって、  
前記樹脂から成る樹脂粒子を形成させる粒子形成工程と、

下記（a）成分、（b）成分、及び（c）成分；

25 （a）成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合  
成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

(b) 成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c) 成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

5      のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液に、前記樹脂粒子を接触させて該樹脂粒子の表面の少なくとも一部に該導電体溶液を付着せしめる被着工程と、

前記樹脂粒子に付着した前記導電体溶液から前記溶媒を除去する除去工程と、を有する導電性部材の製造方法。

10      7. 導電体を包含する樹脂で構成された導電性部材の製造方法であって、下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a) 成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

15      (b) 成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c) 成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

20      のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液と、前記樹脂を構成するモノマーを含むモノマー溶液又は該樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液と、を混合する混合工程と、

前記モノマー溶液に含まれる前記モノマーを重合させて前記樹脂を形成させる、又は、前記樹脂溶液に含まれる樹脂を硬化させる重合工程と、を有する導電性部材の製造方法。

25      8. 前記フラーレン類を含む合成炭素質材料として、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものを用いる、請求の範囲第6項又は第7項に記載の導電性部材の製造方法。

9. 前記導電体として、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものを用いる、請求の範囲第6項～第8項のいずれか一項に記載の導電性部材の製造方法。

10. 樹脂及び導電体を含む導電性部材を有する電気素子であって、  
5 電極対と、

前記電極対を構成する各電極の間に設けられており、且つ、下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a)成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

10 (b)成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c)成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、  
15 のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を包含する樹脂で構成された導電性部材と、  
を備える電気素子。

11. 前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、請求の範囲第10項記載の電気素子。

20 12. 前記導電体は、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものである、請求の範囲第10項又は第11項に記載の電気素子。

13. 樹脂及び導電体を含む導電性部材を有する電気素子の製造方法であって、

25 前記樹脂から成る樹脂粒子を形成させる粒子形成工程と、

下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a) 成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

(b) 成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

5 (c) 成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液に、前記樹脂粒子を接触させて該樹脂粒子の表面の少なくとも一部に該導電体溶液を付着せしめる被着工程と、

10 前記樹脂粒子に付着した前記導電体溶液から前記溶媒を除去する除去工程と、  
前記溶媒が除去された複数の樹脂粒子を集積させて前記導電性部材を形成させる導電性部材形成工程と、

電極対を構成する各電極の間に前記導電性部材を配置させる配置工程と、  
を有する電気素子の製造方法。

15 14. 樹脂及び導電体を含む導電性部材を有する電気素子の製造方法であって、  
下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a) 成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

20 (b) 成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c) 成分：X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $30^\circ$ 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

25 のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電体を溶媒に溶解又は分散させた導電体溶液と、前記樹脂を構成する前記モノマーを含むモノマー溶液又は該樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液と、を混合する混合工程と、

前記モノマー溶液に含まれる前記モノマーを重合させて前記樹脂を形成させ

る、又は、前記樹脂溶液に含まれる樹脂を硬化させる重合工程と、  
電極対を構成する各電極の間に前記導電性部材を配置させる配置工程と、  
を有する電気素子の製造方法。

5 15. 前記フラーレン類を含む合成炭素質材料として、所定のアーク放電法、  
又は所定の燃焼法により生成されたものを用いる、請求の範囲第13項又は第14項に記載の電気素子の製造方法。

16. 前記導電体として、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、  
水素原子を0.05～1質量%含むものを用いる、請求の範囲第13項～第15項のいずれか一項に記載の電気素子の製造方法。

図 1

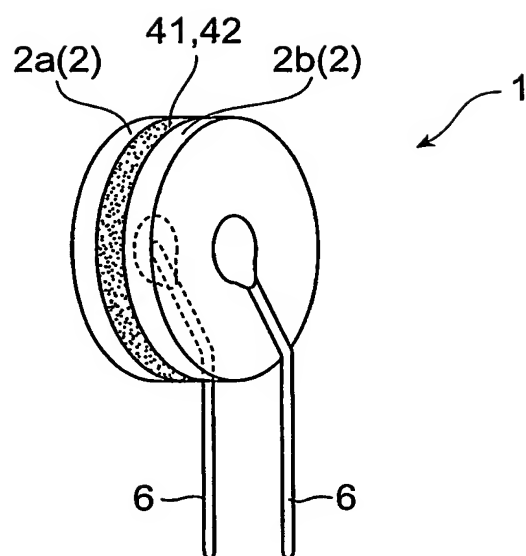




図2

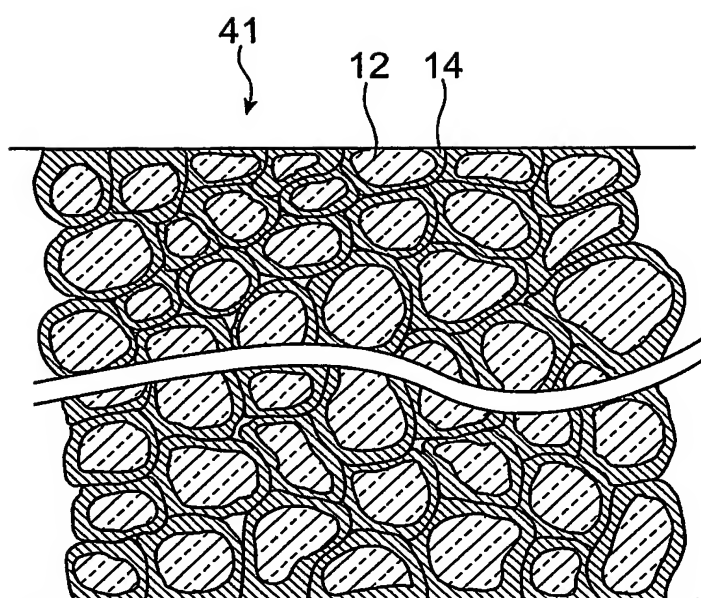


図3

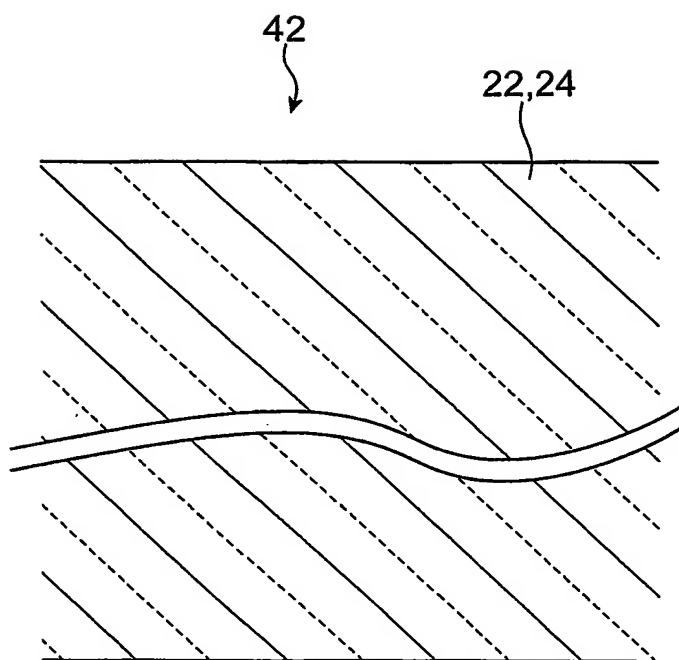


図4

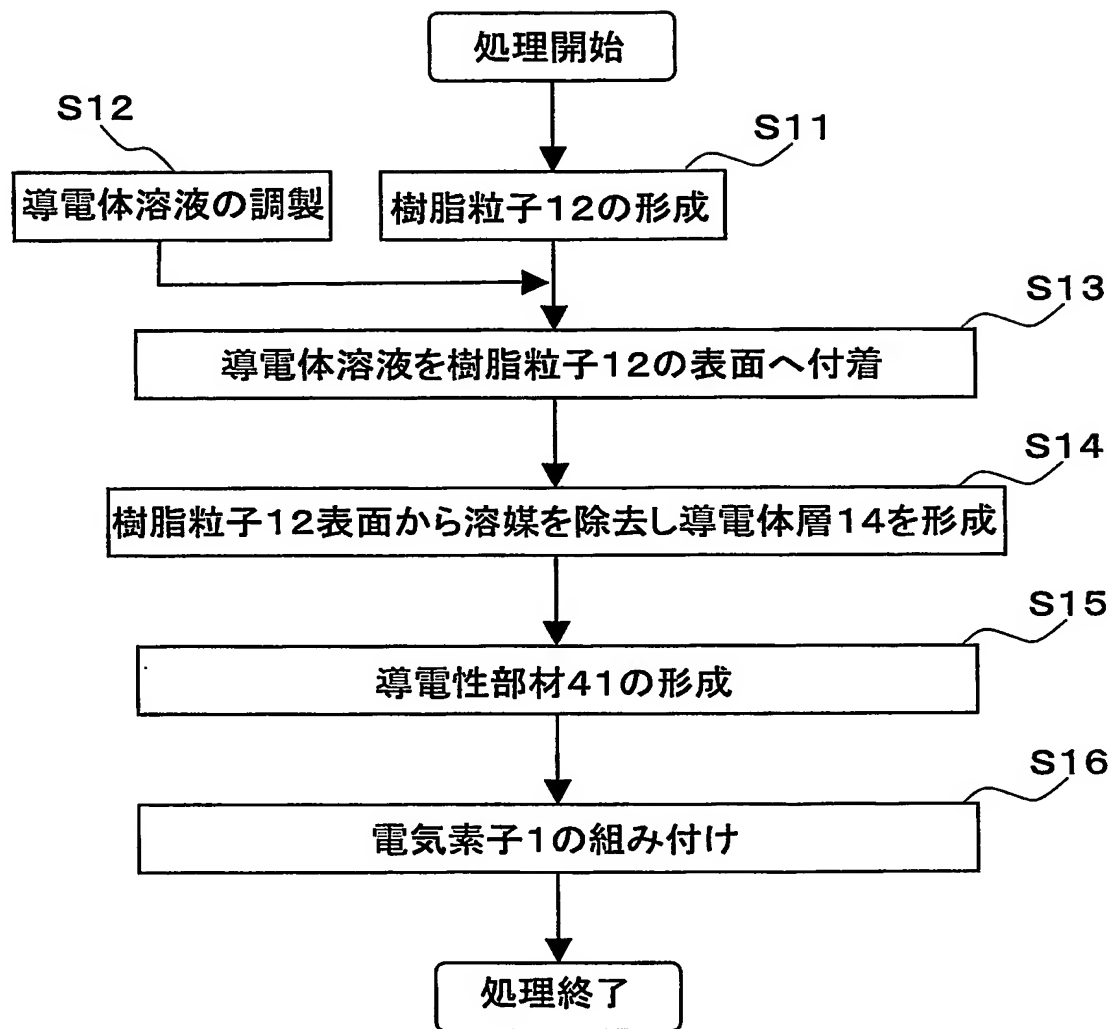


図5

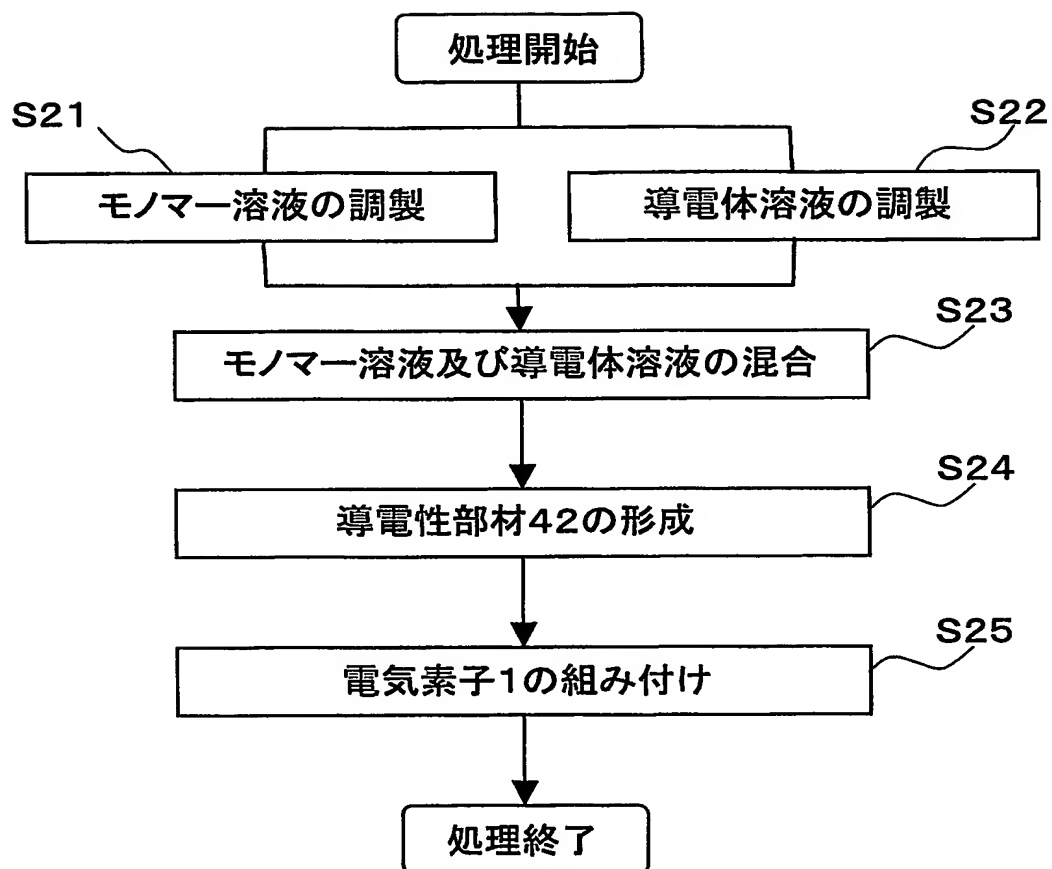


図6

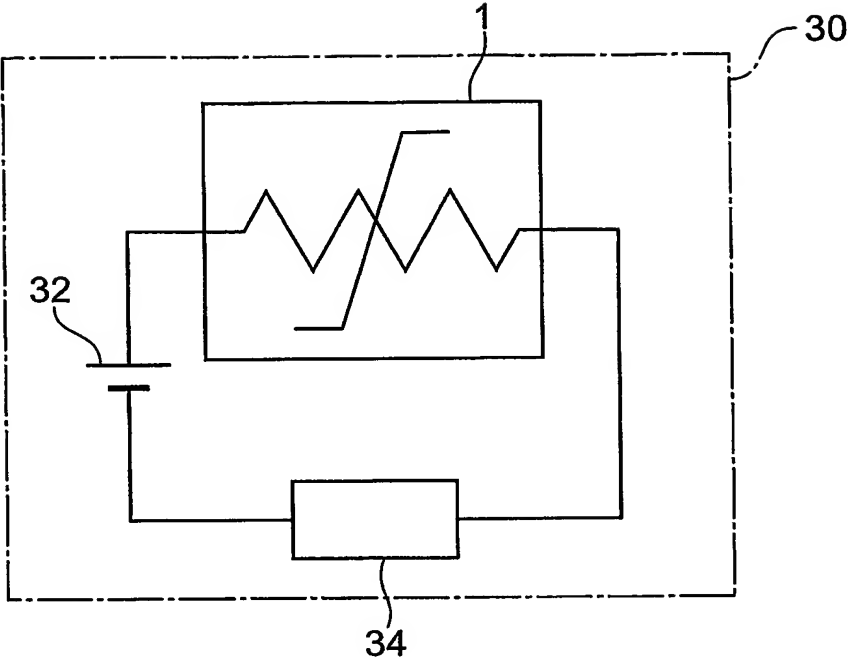


図7

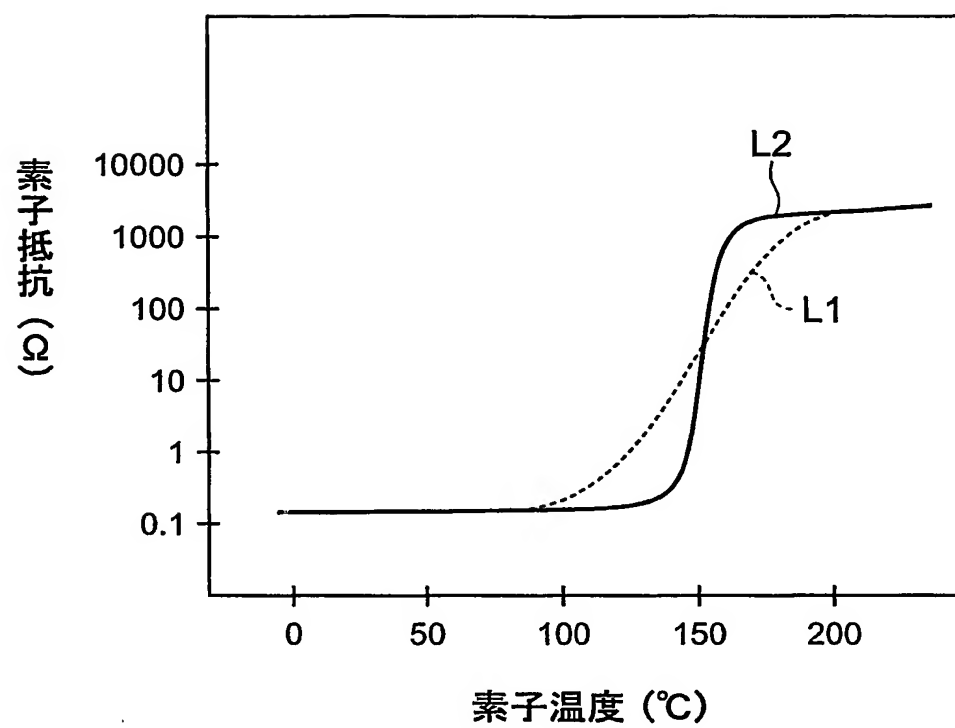


図8

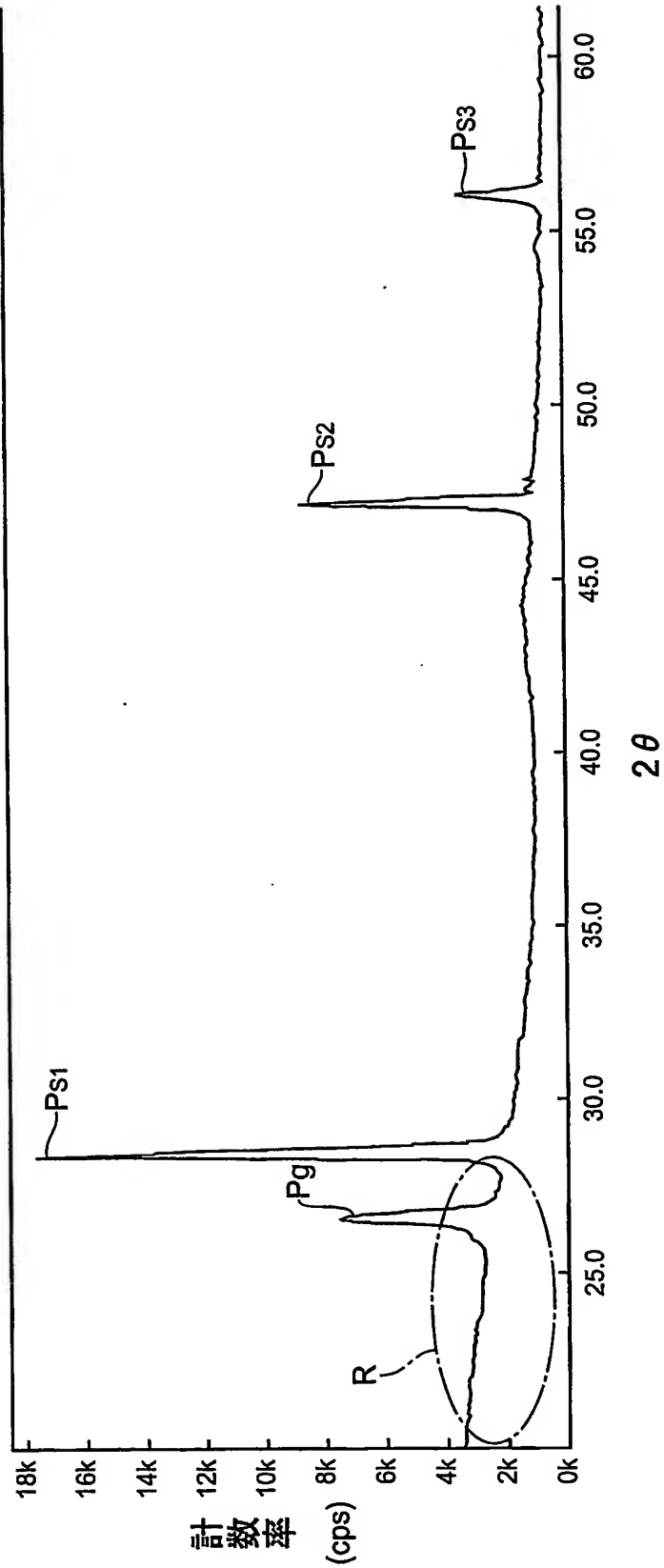
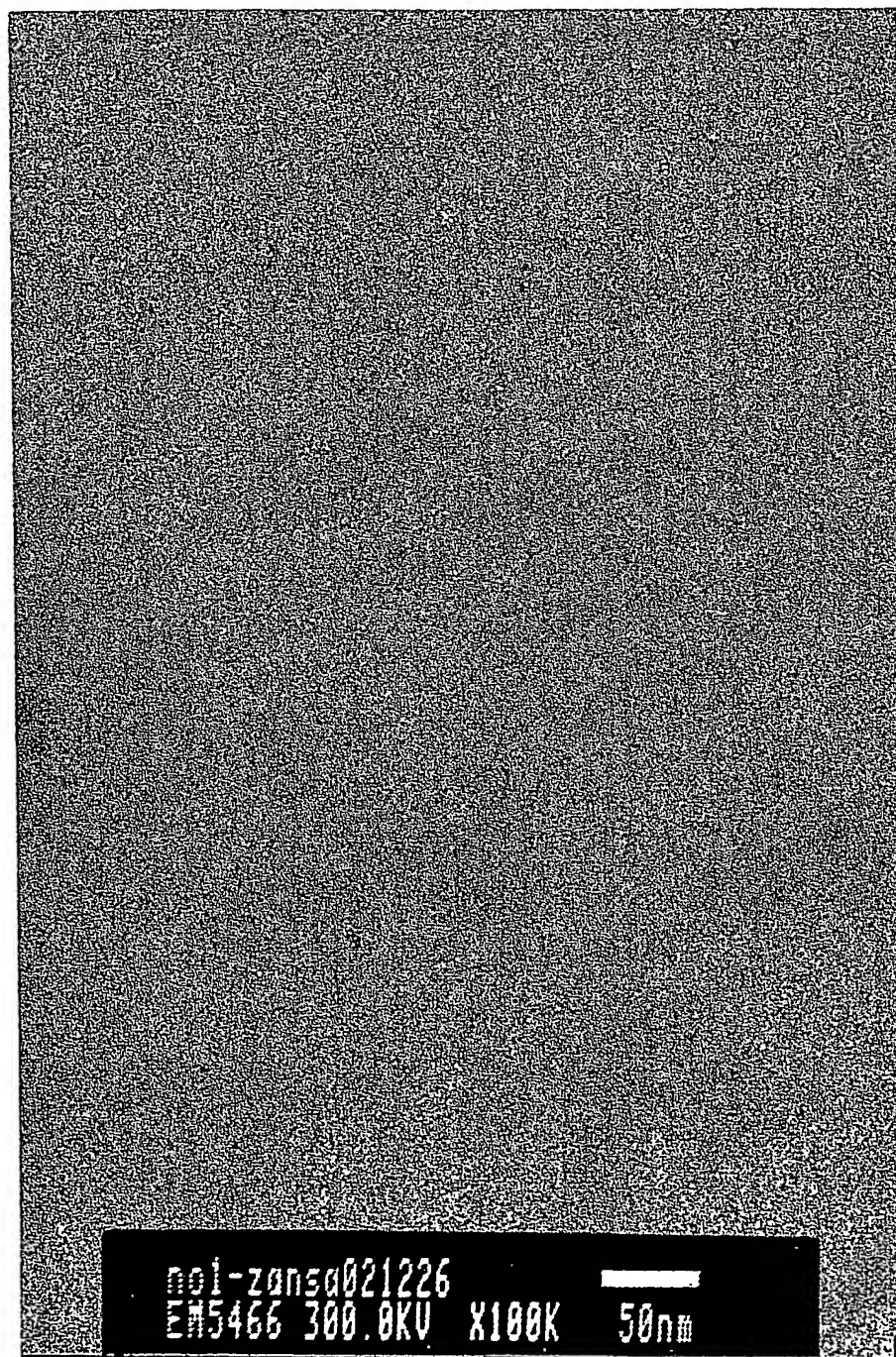


図9





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000328

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-85203 A (Tokin Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01),	1, 6, 7, 10, 13, 14
Y	Full text; all drawings (Family: none)	2, 4, 5, 8, 11, 15
A		3, 9, 12, 16
Y	JP 10-291814 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. No. [0003] (Family: none)	2, 4, 5, 8, 11, 15
Y	JP 2000-269001 A (Tokin Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text; all drawings (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 April, 2004 (08.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000328

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-60501 A (Fujikura Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Full text; all drawings (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01C 7/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01C 7/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JOIS		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-85203 A (株式会社トーキン) 2001. 03. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 10, 13, 14
Y		2, 4, 5, 8, 11, 15
A		3, 9, 12, 16
Y	JP 10-291814 A (理化学研究所) 1998. 11. 04, 段落【0003】 (ファミリーなし)	2, 4, 5, 8, 11, 15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08. 04. 2004	国際調査報告の発送日 20. 4. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 重田 尚郎	5 R 9 2 9 8
電話番号 03-3581-1101 内線 3565		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-269001 A (株式会社トーキン) 200 0. 09. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2001-60501 A (株式会社フジクラ) 2001. 03. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	5